

機関番号：13601
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20510103
 研究課題名(和文) バイオミメティック法を応用したカーボンナノチューブ複合アパタイト生体材料の開発
 研究課題名(英文) Development of carbon nanotube/apatite composites as new biomaterials applying biomimetic method
 研究代表者
 樽田 誠一 (TARUTA SEIICHI)
 信州大学・工学部・教授
 研究者番号：00217209

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)を1.5SBF(無機イオン濃度が体液のそれよりも1.5倍高い溶液)へ浸漬させ、アパタイトの析出を検討した。CNTにアパタイトを短時間で均一に析出させるには、リン酸あるいはCaCl₂水溶液などで前処理した少量のCNTを1.5SBFへ均一に分散させることであると結論付けられた。また、CNTとアパタイト粉末を用い焼結法で複合化を行った。CNTが均一に分散した緻密な複合体が得られ、一般的なアパタイト焼結体と比べ、複合体の破壊靱性は向上したが、焼成中に発生したクラックにより曲げ強度は低下した。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanotubes (CNTs) were soaked in 1.5 SBF in which inorganic ion concentrations are 1.5 times as high as those in body fluid. The deposition of apatite on the CNTs was investigated. So it is concluded that to make apatite deposit uniformly on the CNTs biomimetically in a short time, a small amount of the CNTs pre-treated with phosphoric acid or CaCl₂ solutions should be dispersed uniformly in 1.5 SBF. On the other hand, fabrication of CNTs/apatite composites by sintering was investigated. Dense composites in which the CNTs were dispersed uniformly were obtained. The fracture toughness of the composites was higher, but the bending strength was lower due to the cracks inducing during firing, compared with those of conventional apatite ceramics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学, ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボンナノチューブ, アパタイト, バイオミメティック, 生体材料, 複合体

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は非常に高い引張り強度、弾性率および熱伝導性など他にはない性質を示す。このため、CNTを他の材料と複合化すると、材料物性の革新的な改善、新機能の発現などが期待できる。また、CNTは高い生体親和性、骨組織の修復を促進する可能性などが見出されている。

一方、アパタイトは生体骨の主要な無機成分で優れた生体活性を示すため、人工骨や骨補充材などに使用されている。しかし、セラミックスの脆い最大の欠点のため、人工骨としての使用は制約される。このため高強度で高靱性、さらに生体に対する新しい機能を備えた安全で信頼性の高い高機能・多機能アパ

タイトセラミック人工骨の誕生が待望されている。本研究は、それをアパタイトセラミックスにCNTを複合化することで実現することが最終目的である。

セラミックスとCNTの複合化では、CNTをセラミックス中に均一分散させないと、強度および破壊靱性の顕著な改善はできない。この均一分散混合はCNT複合化の最大の課題といわれている。また、セラミックスとCNTの界面の接着性を強化することも、必要とされている。

また、CNTには生体活性を示すことが報告され始めている。そこで、擬似体液中などへCNTを浸漬させ、CNTにアパタイトを均一に析出させることができれば、再生医療には欠かせないスキャホールドなど新規生体材料として期待できる。しかし、擬似体液中などに浸漬したCNTからのアパタイト析出について、その詳細はまだ十分に研究されていない。

2. 研究の目的

本研究では、以下の点を明らかにすることを目的とした。

(1) CNT表面へバイオミメティックに析出するアパタイトの析出条件および形態制御

アパタイトの析出に与えるCNT表面官能基(-COOH)、前処理条件、CNTの種類、分散剤添加などの影響を検討した。また、CNTを浸漬する溶液組成の影響も検討した。

(2) CNT圧密体を用いたバイオミメティック手法によるCNT複合アパタイトの合成

CNTの圧密体およびアパタイトが析出したCNTの圧密体を擬似体液中に浸漬し、アパタイトの析出挙動を検討した。

(3) CNT複合アパタイトの焼結法による作製

CNTとアパタイト粉末を混合し、焼結法による複合化を試みた。

(4) 複合体の機械的性質

得られたCNT複合アパタイトの機械的性質を評価した。

3. 研究の方法

本研究では、CNTとして、多層CNTの一種であるカーボンナノファイバー(CNF, VGCF, 繊維径: 150nm, 繊維長: 10-20 μ m)およびカップスタック型CNT(CSCNT, カルペールロングタイプ, 繊維径: 100nm, 繊維長: 20-80 μ m)を用いた。

(1) CNT表面へバイオミメティックに析出するアパタイトの析出条件および形態制御

①CNFおよびCSCNTの前処理

疎水性の上記CNFおよびCSCNTの表面にカルボキシ基(-COOH)などの官能基を形成させ親水化させるために、酸処理を行った。酸には、濃硝酸、リン酸、あるいは濃硫酸と濃硝酸を体積比で3:1として混合した混酸を用

いた。濃硝酸およびリン酸での処理は、それらの溶液にCNTを浸漬し、還流した。混酸での処理は、CNTを混酸に浸漬し超音波を3-24時間照射した。また、CNTを塩化カルシウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水に超音波で分散させ、その後24時間、浸漬させた。これらをCaCl₂水溶液処理、NaOH水溶液処理およびNH₃水処理とした。

②CNTの擬似体液への浸漬

体液とほぼ等しい無機イオン濃度を有する溶液の擬似体液(SBF)よりも、無機イオン濃度を1.5倍とした1.5SBFを調製した。その1.5SBFに未処理および上記のように前処理したCNTを浸漬させ、37°Cに保ち、一定期間振とうさせた。

③1.5SBFへのCNTの分散

ポリビニルアルコール(PVA)などをCNTの分散剤として、1.5SBFの溶解し、そこにCNTを超音波により分散させた。その後、37°Cに保ち、一定期間振とうさせた。

④組成を変えた擬似体液中へのCNTの浸漬

SBFよりも、カルシウムイオンおよびリン酸水素イオンの濃度が2倍の2SBFと3倍の3SBFを調製した。なお、SBF, 1.5SBFおよび2SBFのpHは7.25であるが、3SBFは沈殿が生成するため、pHを4-5とし、さらに尿素を添加した。それら2SBFおよび3SBFへ②と同様にCNTを浸漬させた。

(2) CNT圧密体を用いたバイオミメティック手法によるCNT複合アパタイトの合成

未処理CNFおよび1.5SBF中でアパタイトを析出させたCNFを加圧成形により、直径約10mm, 厚さ約3mmのペレット状に成形し、(1)の②のように1.5SBFへ浸漬させた。

(3) CNT複合アパタイトの焼結法による作製

CNFおよびCSCNTを均一分散混合させるために、高分散処理およびジェットミル処理を行い、CNFおよびCSCNTが分散したエタノール溶液を調製した。それを市販のヒドロキシアパタイト粉末とボールミル混合し、乾燥、整粒の後、静水圧成形、真空焼成し、複合体とした。それをさらに、HIP処理した。

(4) 複合体の機械的性質

作製した複合体について、3点曲げ強度、ビッカース硬度さらにIM法により破壊靱性を求めた。

4. 研究成果

(1) CNT表面へバイオミメティックに析出するアパタイトの析出条件および形態制御

①未処理CNFからのアパタイトの析出

100mLの1.5SBFに0.01gのCNFを7日間浸漬した後のSEM写真を図1に示す。ほぐれていたCNFには、球状粒子が比較的均一に析出した。他方、絡み合ったCNFでは、その表面に析出物が観察されたが、内部に析出物は観察されなかった。この球状の析出物は、小

小さなフレーク状の結晶から構成されており、多くの生体活性セラミックスで観察される析出物と類似していた。XRD 分析および FT-IR 分析より、析出物は骨類似アパタイトであることが確認された。以上のように、骨類似アパタイトを CNF 表面に均一に析出させるには、CNF を 1.5SBF に均一分散させることが必要であることがわかった。

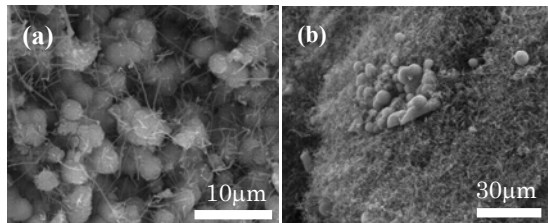


図1 1.5SBF に 7 日間浸漬した未処理 CNF の SEM 写真 (a) : ほぐれた CNF, (b) : 絡み合う CNF

②アパタイトの析出に与える 1.5SBF 中の CNF 量の影響

100 mL の 1.5SBF に 0.01g あるいは 0.00025g の CNF を 7 日間浸漬した後の SEM 写真を図 2 に示す。1.5SBF に浸漬する CNF 量が多いと、少数の大きな球状アパタイトが析出した。一方、1.5SBF に浸漬する CNF 量が少ないと、多くの小さな球状アパタイトが均一に析出した。また、析出したアパタイトの量を測定した結果、CNF 単位量あたりのアパタイト析出量は、1.5SBF に浸漬する CNF 量が少ないほど、多いことがわかった。しかし、析出物の総量は、1.5SBF に浸漬する CNF 量の影響はみられなかった。このように、CNF に均一にアパタイトを析出させるには、1.5SBF 中への CNF 量は少ない方がよいことがわかった。

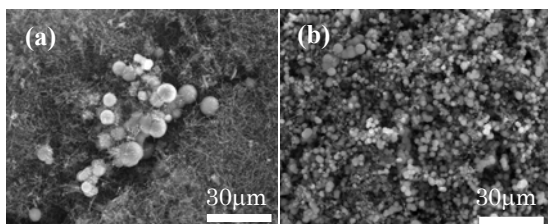


図2 100mL の 1.5SBF に(a) 0.01g あるいは (b) 0.00025g の CNF を 7 日間浸漬した後の SEM 写真

③1.5SBF 中 CNF からのアパタイトの析出過程

CNT は疎水性であるが、CNT に存在する欠陥にはカルボキシル基などの親水性の官能基が形成していることが知られており、アパタイトはそのカルボキシル基を核として析出することが報告されている。本研究で用いた CNF は、FT-IR 分析でカルボキシル基が検出されなかったが、ラマン分析により欠陥の存在が確認され、カルボキシル基の存在が推察された。そこで、本研究でも CNF にあるカルボキシル基が、アパタイトの核サイトにな

ると考えられた。その CNF が 1.5SBF 中で多いと(図 3 (a))、多くの核サイトからアパタイトの結晶核の芽(embryo)が生成する。そのため、生成する embryo は小さく、核になる臨界径にまで成長できず、再溶解する。その結果として、特殊な核サイトで生成した少数の embryo のみが、臨界径に達し、大きなアパタイトへと成長する。一方、1.5SBF 中の CNF が少ないと(図 3 (b))、少数の核サイトで embryo が生成するため、大きな embryo となり、ほとんどの embryo は臨界径にまで達し、アパタイトへと成長する。その結果、一本の CNF には、大きさは小さいが、たくさんのアパタイトが均一に析出する。

(a) 1.5SBF 中の CNF がより多い場合 (b) 1.5SBF 中の CNF がより少ない場合

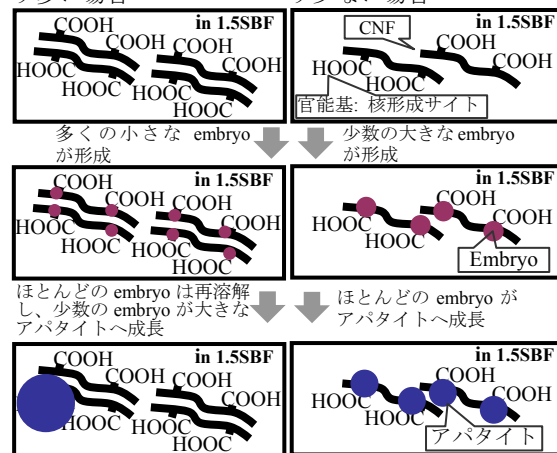


図3 1.5SBF の CNF からのアパタイトの析出過程 (a) : 1.5SBF 中の CNF がより多い場合 (b) : 1.5SBF 中の CNF がより少ない場合

④アパタイトの析出に与える CNF の前処理の影響

種々の前処理をした CNF 0.01g を 1.5SBF 100 mL に 7 日間浸漬した後の CNF 1g 当たりのアパタイト析出量を図 4 に示す。これより、アパタイトの析出は CNF の前処理の影響を受けることがわかる。ラマン分析により、混酸の処理時間が長くなるほど、CNF の欠陥量が増加することが示され、アパタイトの核サイトとなるカルボキシル基が増加したことが推測された。そのため、混酸で 3 時間処理を行うと、核サイトの量が適切になり、アパタイトの析出量は未処理よりも増加したと考えられ、6 時間以上混酸処理をすると、核サイトが多すぎ、核サイトで生成した embryo は臨界径にまで成長できなかったため、アパタイトの析出量は著しく低下したと考えられた。一方、濃硝酸およびリン酸処理では、欠陥量は増加しなかったが、未処理の CNF と比べ、濃硝酸処理ではアパタイト析出量が少なく、リン酸処理では析出量が多くなった。これは、それらの処理により、CNF の官能基が他の官能基に置換された結果と考えられた。

特に、リン酸処理した CNF を原子吸光分析すると、リンが検出され、CNF にリン酸基が存在していたことが示唆された。リン酸基は擬似体液中でアパタイトの析出を促進することが報告されており、そのためリン酸処理により析出量が増加したといえる。また、カルボキシル基は Ca^{2+} イオンを含む溶液中で $-\text{COOCa}^+$ あるいは $(-\text{COOH})_2\text{Ca}$ が形成され、それは擬似体液中でアパタイトの析出を促進することが知られている。そのため、 CaCl_2 水溶液処理した CNF はアパタイトの析出量が増加したといえる。同様に、 NaOH 処理および NH_3 水処理により、 $-\text{COONa}$ あるいは $-\text{COONH}_3$ が形成し、それらがアパタイトの析出量を増加させたと考えられた。

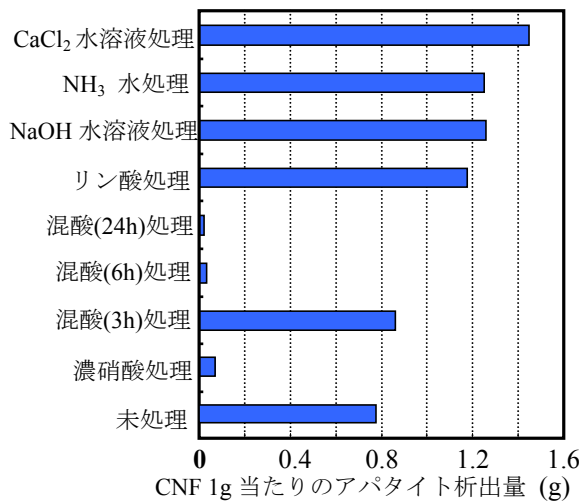


図4 CNF 1g 当たりのアパタイト析出量に与える CNF の前処理の影響

⑤アパタイトの析出に与える分散剤添加の影響

ポリビニルアルコール(PVA)を 1.5SBF へ溶解し、そこへ未処理 CSCNT を分散させた。その結果、PVA 無添加では、CSCNT は約 1 日で沈降したが、PVA を添加すると、14 日間分散を維持できた(図5)。

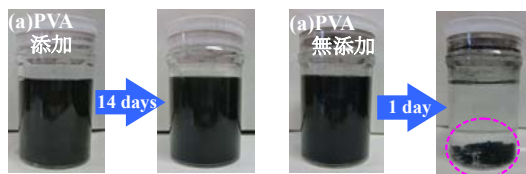


図5 1.5SBF における CSCNT の分散 (a) : PVA 添加, (b) : PVA 無添加

PVA 添加および無添加の 1.5SBF 中(100mL)の CSCNT (0.01g) からのアパタイトの析出量を図6に示す。CSCNT を使用しても、また、PVA を添加しても、フレーク状の結晶からなる球状のアパタイト結晶が析出した。そして、PVA を添加することで、CSCNT 表面に非常に短い時間でより均一に多量のアパタイトが析出することがわかった。

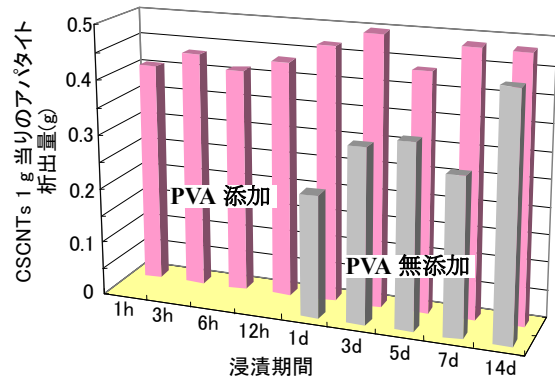


図6 100mL の 1.5SBF に浸漬した未処理 CSCNT からのアパタイト析出量

PVA は CSCNT に吸着して、その立体効果により 1.5SBF 中で CSCNT が均一に分散した。しかし、PVA の効果はそれだけではなく、図7に示すように、PVA にあるヒドロキシル基(-OH)の酸素原子が部分正電荷(δ^+)を有するために、1.5SBF 中の正電荷の Ca^{2+} イオンを引き付け、続いて、負電荷の OH^- イオンや HPO_4^{2-} イオン等を引き付けることで、アパタイトが析出し、成長したと考えられた。

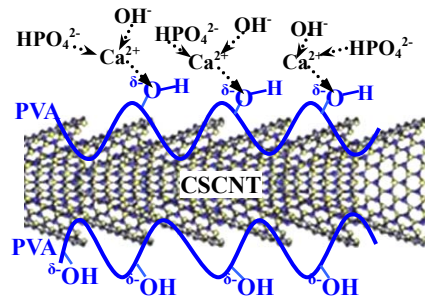


図8 CSCNT に吸着した PVA からのアパタイト析出メカニズムの模式図

なお、分散剤として、PVA の他に、ポリエチレングリコールやポリビニルピロリドンなども用いた。それらにより CSCNT は 1.5SBF 中に分散したが、アパタイトは均一に析出しなかった。

⑥組成を変えた擬似体液中への CNT の浸漬

分散剤(PVA)を添加しない場合、3SBF の pH は時間とともに高くなり、CNF から最も多くのアパタイトが析出した。これは、pH がより高くなったことと、カルシウムイオンおよびリン酸水素イオンの濃度がより高いためと考えられた。また、PVA を添加した 3SBF 中では析出したアパタイトの結晶形態の変化が著しく、尿素の添加量が多いと板状へと変化した。これは PVA と尿素の添加によるものと考えられた。

また、カルシウムイオンおよびリン酸水素イオンを含むリン酸緩衝生理食塩水へ CNF を浸漬しても球状のアパタイトが析出することが確認された。

(2) CNT 圧密体を用いたバイオメテック手法による CNT 複合アパタイトの合成

①CNF 圧密体からのアパタイト析出

未処理 CNF をプレス法により圧密したが、作製した圧密体は形が崩れ易く、ハンドリングが困難であった。得られた圧密体を 1.5SBF 中に入れても、液面に浮いて溶液中に浸漬できなかつた。

②アパタイトが析出した CNF 圧密体からのアパタイト析出

上記①の結果を受け、一端、未処理 CNF を擬似体液に 7 日間浸漬せて、アパタイトを析出させ、それをプレス法で圧密させた後、再び 1.5SBF へ 7 日間浸漬させた。その結果を、図 9 に示す。圧密体表面では、アパタイトがさらに析出し成長したが、圧密体内部では、アパタイトはあまり析出しなかつた。これは、圧密体内部が(1)の①で示した絡み合う CNF の内部と同様で、溶液が十分に入り込んでいないか、入り込んでいたとしても、イオンの拡散が十分ではなく、カルシウムイオンやリン酸水素イオンの供給が不十分であったためと考えられた。

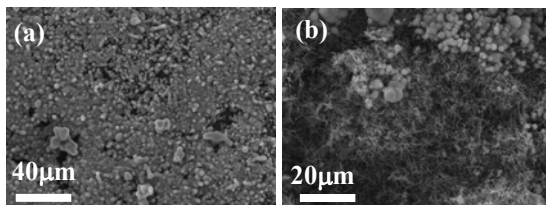


図 9 アパタイトが析出した CNF 圧密体を 1.5SBF に 7 日間浸漬した後の SEM 写真
(a) 圧密体表面, (b) 圧密体内部

(3) CNT 複合アパタイトの焼結法による作製 ①CNF とアパタイトの複合化

ジェットミル処理した CNF とアパタイト粉末を CNF が 1wt% となるよう混合し、成形の後、真空焼成した。その結果、1100°C で相対密度 97.1% の緻密な複合体が得られた。それをさらに HIP 処理すると、相対密度は 97.9% に向上した。その HIP 処理後の複合体の破断面を図 10 に示す。XRD 分析より、アパタイトの極一部が β -TCP に分解していたことが示されたが、CNF は均一に分散し、緻密な様子がうかがえた。

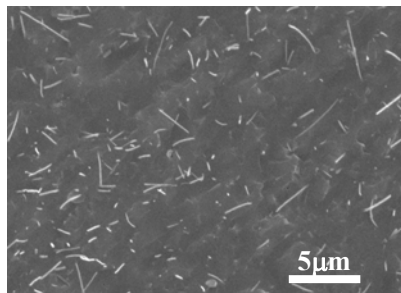


図 10 ジェットミル処理した CNF 複合アパタイト(HIP 処理後)の SEM 写真

②CSCNT とアパタイトの複合化

ジェットミル処理した CSCNT とアパタイト粉末を CSCNT が 1wt% となるよう混合し、成形の後、真空焼成した。その結果、1100°C で複合体の相対密度は 97.2% に達した。複合体中には CSCNT は均一に分散していたが、CNF 複合体と比べ、引き抜かれた CSCNT は短く(図 11 (a))、CSCNT は CNF よりも破断し易く、強化材としての効果は弱いことが推察された。また、鏡面研磨した複合体を大気中で熱エッチングした微構造(図 11 (b))より、アパタイト粒子の多くは 1µm 以下で、複合体は非常に微細な構造をしていた。

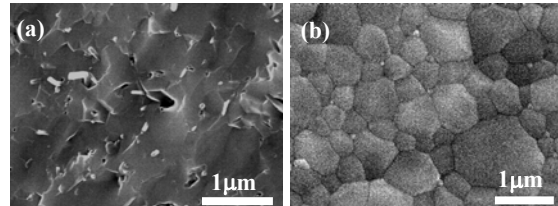


図 11 ジェットミル処理した CSCNT 複合アパタイト(1150°C 真空焼成後)の SEM 写真
(a) ジェットミル処理 CSCNT を複合
(b) (a) の混合粉末を再度ジェットミル処理した後、成形および真空焼成し、大気中で熱エッチングした複合体

(4) 複合体の機械的性質

(3) の①に示したジェットミル処理した CNF 複合アパタイト(HIP 処理後)の、曲げ強度は 63MPa で破壊靱性は $1.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であった。一般的なアパタイト焼結体の曲げ強度は 115-200MPa で破壊靱性は $0.6-1.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ である。本研究の複合体の曲げ強度が著しく小さいのは、焼成中に発生した大きなクラックによるものと考えられた。一方、破壊靱性は、20-100% 向上し、CNF の強化効果が得られた。これらより、焼成中に発生するクラックの発生を防止することができれば、高強度・高靱性の CNF 複合アパタイトセラミックスの実現が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ① Saito N, Aoki K, Usui Y, Shimizu M, Hara K, Narita N, Ogihara N, Nakamura K, Ishigaki N, Kato H, Haniu H, Taruta S, Kim YA, Endo M, “Application of carbon fibers to biomaterials: new era of nano-level control of carbon fibers after 30-years of development”, Chem. Soc. Rev., 査読有, in press.
- ② Ueda N, Yamakami T, Yamaguchi T, Kitajima K, Usui Y, Aoki K, Nakanishi T, Miyaji F, Endo M, Saito N, Taruta S,

“Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites”, J. Ceram. Soc. Japan, 査読有, 118[9], 2010, 847-854.

- ③ Saito N, Usui Y, Aoki K, Narita N, Shimizu M, Hara K, Ogihara N, Nakamura K, Ishigaki N, Kato H, Taruta S, Endo M, “Carbon nanotubes: biomaterial applications”, Chem. Soc. Rev., 査読有, 38[7], 2009, 1897-1903.
- ④ Aoki K, Usui Y, Narita N, Ogiwara N, Ishigaki N, Nakamura K, Kato H, Sano K, Ogiwara N, Kametani K, Kim C, Taruta S, Kim YA, Endo M, Saito N, “A thin carbon fiber web as a scaffold for bone tissue regeneration”, Small, 5[13], 2009, 1540-1546, 2009.
- ⑤ Narita N, Kobayashi Y, Nakamura H, Maeda K, Ishihara A, Mizoguchi T, Usui Y, Aoki K, Shimizu M, Kato H, Ozawa H, Udagawa N, Endo M, Takahashi N, Saito N, “Multi-walled carbon nanotubes specifically inhibit osteoclast differentiation and function”, Nano Lett., 9(4), 2009, 1406-1413.

[学会発表] (計45件)

- ① 苗 承昱, 山口朋浩, 北島罔夫, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一, “カップスタック型カーボンナノファイバー複合アパタイトセラミックスの作製”, 日本セラミックス協会2011年年会, 浜松市, 2011年3月16-18日.
- ② 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 北島罔夫, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一, “カーボンナノファイバー複合アルミナセラミックスの微構造変化および機械的性質”, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 岡山市, 2011年1月11-12日.
- ③ 樽田誠一, 木所和樹, 山口朋浩, 北島罔夫, 遠藤守信, 齋藤直人, “擬似体液中のカーボンナノファイバーからのアパタイト析出挙動”, 長野市, 2010年12月3日.
- ④ Ueda N, Yamakami T, Yamaguchi T, Kitajima K, Usui Y, Aoki K, Nakanishi T, Miyaji F, Endo M, Saito N, Taruta S, “Microstructure and Mechanical Properties of Acid-Treated Carbon Nanofiber/Alumina Composites”, Third International Congress on Ceramics, Osaka, November 14-18, 2010.
- ⑤ Taruta S, Kidokoro K, Yamakami T, Yamaguchi T, Kitajima K, Saito N, Endo M, “Precipitation of apatite on carbon nanofiber in simulated body fluid”,

Fourth International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics, Yokohama, June 21-23, 2010.

- ⑥ 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 北島罔夫, 中西健文, 宮路史明, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一, “酸処理したカーボンナノファイバー複合アルミナセラミックスの作製と機械的性質”, 日本セラミックス協会2010年年会, 小金井市, 2010年3月22-24日.
- ⑦ 植田直樹, 山口朋浩, 北島罔夫, 中西健文, 宮路史明, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一, “高分散処理したカーボンナノファイバー複合アルミナセラミックスの微構造と機械的性質”, 日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム, 松山市, 2009年9月16-18日.
- ⑧ 植田直樹, 山口朋浩, 北島罔夫, 中西健文, 宮路史明, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一, “高分散処理したカーボンナノファイバー複合アルミナセラミックスの作製と機械的性質”, 日本セラミックス協会2009年年会, 野田市, 2009年3月16-18日.
- ⑨ 藤田大河, 山口朋浩, 北島罔夫, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一, “表面処理したカップスタック型カーボンナノチューブの擬似体液中でのアパタイト析出”, 日本セラミックス協会2009年年会, 野田市, 2009年3月16-18日.
- ⑩ 木所一樹, 山口朋浩, 北島罔夫, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一, “酸, アルカリおよびカルシウム含有溶液処理したカーボンナノファイバーからのアパタイトの析出”, 日本セラミックス協会2009年年会, 野田市, 2009年3月16-18日.
- ⑪ 湯本慎也, 山口朋浩, 北島罔夫, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一, “PVBを分散剤として用いたアルミナ/カーボンナノファイバー複合体の作製と性質”, 日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム, 北九州市, 2008年9月17-19日.
- ⑫ Taruta S, Yamaguchi T, Kitajima K, Usui Y, Aoki K, Endo M, Saito N, Carbon 2008, Nagano, July, 13-18, 2008.

その他33件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樽田 誠一 (TARUTA SEIICHI)
信州大学・工学部・教授
研究者番号: 00217209

(2) 研究分担者

齋藤 直人 (SAITO NAOTO)
信州大学・医学部・教授
研究者番号: 80283258